





**PROCESS FOR FORMING ARTICLES DIRECTLY FROM MELT POLYMERIZATION**

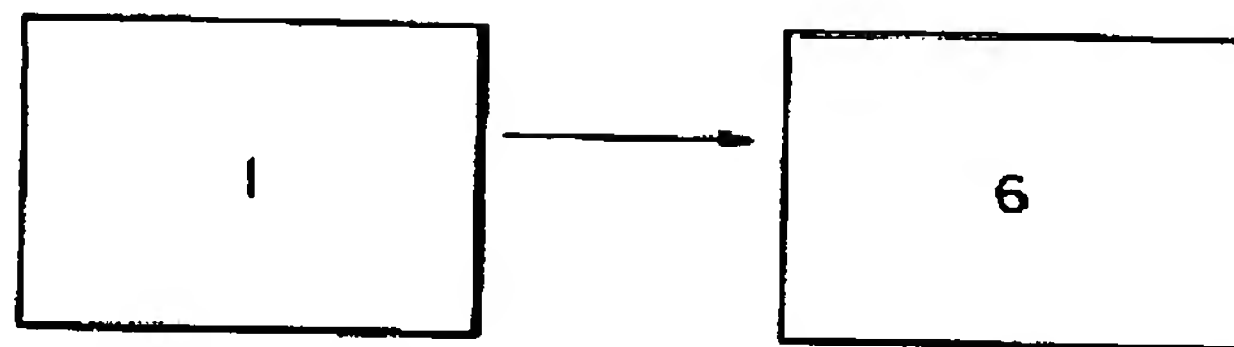
**Patent number:** WO9731968  
**Publication date:** 1997-09-04  
**Inventor:** EVANS BILLY PAT; WRIGHT BENNY WAYNE  
**Applicant:** EASTMAN CHEM CO (US)  
**Classification:**  
- international: **C08G63/78; C08G63/00;** (IPC1-7): C08G63/78  
- european: C08G63/78  
**Application number:** WO1997US03037 19970227  
**Priority number(s):** US19960609197 19960301

**Also published as:** EP0883643 (A1)**Cited documents:** US4675378  
 FR2096568  
 XP002032406

Report a data error here

**Abstract of WO9731968**

The present invention provides a process comprising the steps of a) melt reacting at least one glycol and at least one dicarboxylic acid to form a polyester having an IhV of at least about 0.5 dl/g, wherein said at least one glycol is selected from the group consisting of glycols having up to 10 carbon atoms and mixtures thereof and said dicarboxylic is selected from the group consisting of alkyl dicarboxylic acids having 2 to 16 carbon atoms, aryl dicarboxylic acids having 8 to 16 carbon atoms and mixtures thereof; and b) forming said polyester into shaped articles directly from step a). Thus, the present invention provides a direct melt to mold process for forming polyester articles.



---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

全項目

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
 (12)【公報種別】公表特許公報(A)  
 (11)【公表番号】特表2000-506199(P2000-506199A)  
 (43)【公表日】平成12年5月23日(2000. 5. 23)  
 (54)【発明の名称】溶融重合から直接成型品を形成する方法  
 (51)【国際特許分類第7版】

C08G 63/88  
 B29C 45/18  
 47/10  
 C08J 5/00 CFD  
 // B29K 67:00

【F1】

C08G 63/88  
 B29C 45/18  
 47/10  
 C08J 5/00 CFD

【審査請求】未請求  
 【予備審査請求】有  
 【全頁数】22

(21)【出願番号】特願平9-531102  
 (86)(22)【出願日】平成9年2月27日(1997. 2. 27)  
 (85)【翻訳文提出日】平成10年9月1日(1998. 9. 1)  
 (86)【国際出願番号】PCT/US97/03037  
 (87)【国際公開番号】WO97/31968  
 (87)【国際公開日】平成9年9月4日(1997. 9. 4)  
 (31)【優先権主張番号】08/609, 197  
 (32)【優先日】平成8年3月1日(1996. 3. 1)  
 (33)【優先権主張国】米国(US)  
 (81)【指定国】EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, TR, UA  
 (71)【出願人】  
 【氏名又は名称】イーストマン ケミカル カンパニー  
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングスポート, ノース イーストマン ロード 100  
 (72)【発明者】  
 【氏名】イーバンズ, ビリー パット  
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37615, グレイ, アシュワース コート 15  
 (72)【発明者】  
 【氏名】ライト, ベニー ウェイン  
 【住所又は居所】アメリカ合衆国, テネシー 37618, ブラフ シティ, ウッドウェイ サークル 172  
 (74)【代理人】  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】石田 敬(外4名)

(57)【要約】

本発明は(a)炭素数が10以下のグリコール及びそれらの混合物の群から選ばれた少なくとも一種のグリコール並びに炭素数2~16のアルキルジカルボン酸、炭素数8~16のアリールジカルボン酸及びこれらの混合物の群から選ばれた少なくとも一種のジカルボン酸を溶融反応せしめて、少なくとも0.5dl/gのIhVを有するポリエステルを生成せしめ、そして(b)このポリエステルを上記工程(a)から直接形状を有する物品に形成せしめる工程を含んでなる成型品の製造方法を提供する。即ち、本発明はポリエステル成型品を形成する直接溶融成型プロセスを提供する。

【特許請求の範囲】

1. (a)炭素数が10以下のグリコール及びそれらの混合物の群から選ばれた少なくとも一種のグリコール並びに炭素数2~16のアルキルジカルボン酸、炭素数8~16のアリールジカルボン酸及びこれらの混合物の群から選ばれた少なくとも一種のジカルボン酸を溶融反応せしめて、少なくとも0.5dl/gのIhVを有するポリエステルを生成せしめ、そして(b)このポリエステルを上記工程(a)から直接形状を有する物品に形成せしめる工程を含んでなる成型品の製造方法。
2. 前記形成工程(a)に先立って生成ポリエステルを脱蔵せしめてアセトアルデヒドを除去する工程を更に含む請求の範囲第1項に記載の方法。
3. 工程(a)からのポリエステルが少なくとも0.65dl/gのIhVを有する請求の範囲第1項に記載の方法。
4. 前記ジカルボン酸が少なくとも80モル%のテレフタル酸又はナフタレンジカルボン酸を含む請求の範囲第1項に記載の方法。
5. 前記グリコールが少なくとも80モル%のエチレングリコールを含む請求の範囲第1項に記載の方法。
6. 前記グリコールがエチレングリコールとシクロヘキサジメタノールとの混合物である請求の範囲第1項又は第4項に記載の方法。
7. 反応及び脱蔵工程を単一の装置で実施する請求の範囲第2項に記載の方法。

8. 前記脱蔵工程を大きい単位容積当りの表面積を生ずることができる、脱蔵装置及び／又は急速に露出溶融表面を再生することができる脱蔵装置で実施する請求の範囲第2項に記載の方法。
9. 工程(b)を1つ又はそれ以上の多数個取り射出成型機において実施する請求の範囲第1項に記載の方法。
10. 工程(a)をベント型単軸スクリー押出機、二軸スクリー押出機、薄膜エバポレータ、小孔ケーシング製の攪拌機を有する落下細ストランド及び薄膜から選ばれた装置において実施する請求の範囲第1項に記載の方法。
11. 前記脱蔵を、全体ポリマー流を一つの装置で脱蔵せしめ、そしてポリマーを多数の多数個取り射出成型機に分配させる方法、前記ポリエステルを、それぞれが低アセトアルデヒドポリエステルを多数個取り成型機へ直接供給する、複数の脱蔵装置へ分配する方法、並びに前記ポリエステルを複数の脱蔵装置へ分配せしめて脱蔵ポリエステルを形成し、かつ脱蔵ポリエステルを前記脱蔵装置のそれぞれから二つ又はそれ以上の成型機へ分配せしめる方法から選ばれた方法によって実施する請求の範囲第2項に記載の方法。
12. 前記ポリエステルがアセトアルデヒド含量10ppm未満である請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

溶融重合から直接成型品を形成する方法発明の背景 ポリエステルは、繊維、成型品、フィルム、シート、食品トレイ、並びに食品及び飲料容器の製造に広く使用されている。これらのポリマーは一般には、業界で周知のバッチ又は連続溶融相重縮合反応によって製造されている。次にこれらのポリマーはペレット化され、種々の押出又は成型操作に使用されている。高分子量ポリマーが要求されるような或る種の応用においては、ペレットは“固相(solid state)”重縮合条件に曝され、インヘレント粘度(IhV)値が著しく増大する。このような固相重縮合反応は、ポリエステルポリマーの溶融粘度が非常に高いので、IhV値が0.6を超えるポリマーに対して要求される。

溶融相におけるポリエステルの製造又は処理の間、或る種の副生物が生成する。そのような副生物の一つはアセトアルデヒドであり、例えば食品容器、飲料容器、水ボトルなどのような成型品中へのアセトアルデヒドの存在は味覚の点から非常に有害である。特にコーラ及び水のような敏感な飲料に対しては、10ppm未満、好ましくは、5ppm未満のプレフォームを製造するのが好ましい。しかしながら、このような低レベルのアセトアルデヒドを達成することは、当業界の実務家に周知の通り、アセトアルデヒドは重合の間そしてそれに続くPET及び同様のポリマーの溶融処理の間の副生物として、連続的に生成するので、困難である。

従って、本発明の発見の前には、アセトアルデヒドの存在を最小にすることが重要な、用途に適したポリエステルポリマーを提供するのには、3段階プロセスが普遍的に使用されていた。この3段階プロセスは、典型的には、当業界において周知の溶融相重合技術によって、IhV値が0.6の比較的低分子量の先駆ポリマーの製造を含む。かかる先駆ポリマーのアセトアルデヒド含量は選択した反応条件に依って30ppmから150ppmを超える値の範囲となる。次にこの先駆物質を冷却し、ペレット成形し、結晶化させ、そして固相重合に付する。典型的には不活性ガスをペレットからグリコール類、アセトアルデヒド及びその他の反応副生物を除去するのに使用して、固相プロセスの終りにはIhV値は0.70又はそれ以上に上昇し、アセトアルデヒド含量は1ppm又はそれ以下に減少する。このようにして製造された生成物は、第3工程において、例えば飲料容器プレフォームのような有用な形状にするために、依然として加熱溶融せしめなければならず、そしてこの工程ではペレット中のアセトアルデヒド含量が1ppm未満から成型品中において8ppmまで又は10ppmもしくはそれ以上まで増大する。この劇的なアセトアルデヒドの上昇は、成型プロセスが典型的に1又は2分未満で完了するにも拘らず、発生する。本発明者らは、PET及び類似のポリマーのようなポリエステルが溶融状態で製造され、過剰のアセトアルデヒド及びその他の副生物を精製し、そして溶融物から直接有用な成型品、例えば飲料ボトルプレフォームに成型するプロセスを見出した。この成型品は驚くほど低いアセトアルデヒド含量を有する。本発明のプロセスは、冷却、細断、乾燥、結晶化、固相重合及び再溶融のような汎用プロセスのすべてのコスト付加工程を回避するばかりでなく、本発明プロセスによって製造される成型品は、低アセトアルデヒド含量に加えて、その他の優れた性質、例えば良好な色、分解による分子量低下の抑制、従前の一般的な結晶化／固相及び／もしくは成型プロセスの間に形成されることがある「発泡(bubble)」及び「不溶解物(unmelts)」のような公知の欠点の排除を有する。これらの及びその他の本発明の利点は以下に記述する通りである。

米国特許出願第08/498,404号は溶融ポリマーを多数の成型機へ分配する装置及び方法を記載している。

米国特許出願第08/501,114号は、不活性ガスパーズを溶融ポリエステルに接触させることによって、溶融PETのアセトアルデヒド含量を食品包装用成型品を提供する際に直接使用するのに適したレベルまで低下させる改良プロセスを記載している。

特開昭53-71162号公報(1978)はアセトアルデヒドの濃度を減少させるために、ポリエステルチップを再溶融し、そして溶融ポリマーを真空に保持することを記載している。

米国特許第4,263,425号はPETペレットをソリッドステート処理にすることによって低濃度のアセトアルデヒドのポリマーを提供することを記載している。この文献は、真空下に高温で溶融物を攪拌処理することによって、部分的にアセトアルデヒドを除去することを開示している。

米国特許第4,064,112号はソリッドステート処理の間の粘着の問題を克服する方法を記載している。これにはソリッドステート処理のない溶融相プロセスが溶融ポリエステル中のアセトアルデヒドの濃度を高めることが開示されている。

米国特許第4,154,920号は、溶融相重合によってIhVが0.4～0.6のポリマーを生成せしめ、次にソリッドステート処理で0.7より高いIhVにすることを記載している。更に急速重合を達成するために、例えばLuwa薄膜エバポレータにおけるような薄膜を使用することを記載している。

米国特許第4,372,910号は中空プラスチック成型品を成型する方法及び装置を記載している。これは、押出機中でペレットを再溶融し、熱可塑性樹脂を逐次連続的な溶融流から成型プレフォームに押出し、そして次にプレフォームを直接ブロー成型プロセスに送ることを記載している。

米国特許第4,836,767号は成型中にアセトアルデヒドを減少させる方法を記載している。これはアセトアルデヒドは時間と共に直線的に、そして温度と共に指数的に増大する旨記載している。

特開昭57-191320号公報(1982)は、繊維の溶融紡糸の直前に、PETポリマーからアセトアルデヒドを300ppm未満の濃度に除去することを記載している。

特開昭55-069618号公報(1980)は、アセトアルデヒド含量20ppm未満のPETが溶融重合及びそれに続く繊維又はフィルムへの押出、そして繊維又はフィルムを流体中又は真空中を通過させることによって得られる旨記載している。使用する流体は空気、窒素、水及びスチームなどである。

米国特許第5,270,444号及び米国特許第5,241,046号はPETを水で処理してポリマー中のアセトアルデヒド及び環状オリゴマーの量を減少させることを開示している。

米国特許第5,262,513号はオリゴマー含量が溶融相ポリマー中で1～2%、そしてソリッドステート状のPETポリマー中で0.5～1.0%である旨記載している。

米国特許第5,169,582号は、ナイロン-6(カプロラクタム)ポリマーからモノマーを除去するのに、連結したベント型押出



機に真空を適用するプロセスを記載している。米国特許第3,183,366号及び同第3,578,640号はナイロンー6の直接紡糸を開示している。米国特許第3,657,195号は、スチーム存在下におけるベント型スクリュウ押出機中での低分子量ナイロンー6、6の連続縮合による高分子量ナイロンー6、6の製造を開示している。

米国特許第4,963,644号、同第4,223,128号、同第4,591,629号、同第4,395,222号、同第4,374,97号、同第5,119,170号及び同第5,090,134号の各特許はソリッドステート処理の種々の態様を開示している。これらは低アセトアルデヒド濃度を得るためにはPETポリマーのソリッドステート処理の必要性を開示している。

米国特許第4,820,795号はポリエステルを溶融させ、そしてこの溶融物を型へ射出することによって容器を製造することを述べている。アセトアルデヒド濃度は触媒の選定及びポリマーの結晶化の組み合わせによって減少させることができる。米国特許第5,246,992号はPETからのアセトアルデヒドの生成機構の背景を提供し、そしてPETの熱分解が反応温度レベル、滞留時間及びおそらくは重縮合触媒の性質によって影響を受けることを述べている。

米国特許第4,237,261号はPET繊維の直接紡糸プロセスを述べている。このポリマーはIhVが僅か0.6でなければならず、そして成型品の成型、分解生成物の最小化又はアセトアルデヒド生成については何も記載されていない。

米国特許第4,230,819号は結晶PETからのアセトアルデヒドの乾燥不活性ガス(170~250°Cの空気又は窒素)による除去を記載している。この特許はアセトアルデヒドは減圧下の加熱によってはPETから完全には除去できないと述べている。米国特許第4,142,040号はアセトアルデヒドの生成を減らすために、溶融前及びPETの溶融処理の間にガス状酸素を排出することを述べている。

以下の特許はPETの脱蔵に関するものである。

米国特許第5,102,594号(熱可塑性縮合ポリマーを粉体状で脱蔵及び溶融用のベント型押出機に供給)、米国特許第4,980,105号(揮発分(特に環状ダイマー)の除去及び溶融物を金型に通すための押出機中でのポリカーボネートの脱蔵)、米国特許第4,362,852号(ナイロン及びPETのような溶融ポリマーのロータリーディスクプロセッサによる脱蔵)、米国特許第3,486,864号(固形プレポリマーを溶融させ、そして揮発性グリコール生成物を出来るだけ速く除去するのに真空を使用する重合反応器)、米国特許第3,913,796号

(湿分、空気及びその他の揮発分のようなガスを効果的に除去できるベント型射出成型機)並びに米国特許第4,060,226号(スクリュウバレルからガス及び蒸気をベントし、ナイロンその他の分解性材料のような脱蔵された可塑化材料を生成する手段を備えた、ベント型射出成型用スクリュウ押出機)。

図面の説明 図1は本発明のフロー図である。

図2は従来技術のプロセスのフロー図である。

発明の説明 本発明は、(a)炭素数が10以下のグリコール及びそれらの混合物の群から選ばれた少なくとも一種のグリコール並びに炭素数2~16のアルキルジカルボン酸、炭素数8~16のアリールジカルボン酸及びこれらの混合物の群から選ばれた少なくとも一種のジカルボン酸を溶融反応せしめて、少なくとも0.5dl/gのIhVを有するポリエステルを生成せしめ、そして(b)このポリエステルを上記工程(a)から直接形状を有する物品に形成せしめる工程を含んでなる成型品の製造方法を提供する。

本明細書で使用する用語“IhV”はフェノール(60容量%)及びテトラクロロエタン(40容量%)の混合物100ml中にポリマー0.5gを溶解した溶液について標準方法によって測定したポリマーのインヘレント粘度をいう。

具体的には、本発明プロセスは、ポリエステルポリマー又はコポリマーを溶融相で0.5dl/gより大きいIhV値に調製し、次にこの溶融物を重縮合反応器1から直接少なくとも一つの成型又は成形機6へ供給する溶融一成型(melt-to-mold)プロセスを提供する。必要なIhVを生成することのできる任意の一般的な溶融重合プロセスをこの重縮合に使用することができ、反応器は必要なIhVを有するポリエステルの製造することができる1又はそれ以上の反応容器又はゾーンから構成することができる。一般には溶融ポリエステルは粘性流体用ポンプで、例えば押出機、ギヤーポンプ又はディスクパックポンプで1から6へ送る。図1には唯一の成型機しか示していないが、複数個の成型機を用いることができることはいうまでもない。

好ましくは、ポリマーは脱蔵(devolatilize)してアセトアルデヒド及びその他の不所望の揮発分を除去する。脱蔵工程は別々の脱蔵ユニット(図示せず)において実施してもよく、重縮合反応器1において同時に実施してもよく、また成型機6において同時に実施してもよい。

図2は本発明の前に行われていたプロセスを記載する。共通のユニットは図1と同じ番号とした。図1におけるように、従来プロセスは溶融重合反応器1におけるポリマーの生成によって始まる。溶融ポリマーはペレタイザー2に供給され、そこでポリマーは固形ペレットに押出す。ペレット化の後、ペレットは貯蔵されるか、又は直接結晶化ユニット3に供給する。結晶化の後、ペレットはソリッドステート処理ユニット4に供給し、そこでペレットのIhV及び分子量が所望レベルまで上昇し、そしてアセトアルデヒドは除去される。或るプロセスにおいては、結晶化及びソリッドステート処理ユニットは一緒にされる。ソリッドステート処理の後、ペレットは貯蔵され(サイロ又はレールカー5)、成型機(molder)に供給され(レールカー経由)、任意的に再度貯蔵され(レールカー又はサイロ)、そして乾燥される。最後に、成型機はペレットを押出機又は他の成型/成形装置6へ導入し、そして最終生成物とする。ペレタイザー、結晶化ユニット、ソリッドステート処理ユニット、乾燥機、押出機及び成型/成形装置はすべて業界において一般的に知られているものである。

即ち、図1及び図2の比較から明らかなように、本発明プロセスは成型/成形装置の前のポリマーのペレット化、結晶化、ソリッドステート処理、乾燥及び再溶融の必要性を取り除く。これらの工程の除去は、(装置及びエネルギーの必要性を少なくするため)膨大なコスト節減になるばかりでなく、アセトアルデヒド及び他の揮発物のような好ましくない汚染物が少ないポリマーを生成する。

成型/成形機6は当業界で一般的に知られている任意のものとして行うことができる。例えば、射出成形はブロー瓶、食品/飲料容器、トレイ又はその他の所望の形状に使用されるプレフォームを形成するのに使用される。またポリマー溶融物は押出ブロー成型操作に使用して瓶、食品容器などを得ることができる。このポリマー溶融物は同様に押出機に供給してフィルム、シート、プロファイル、パイプなどを製造することができる。

最終成型品において、低アセトアルデヒドレベルが望ましい場合には、アセトアルデヒドは、例えば押出機、薄膜エバポレーター、又は不活性ガスでパージしたディスクパックのような粘性流体プロセッサを用いて、又はポリマー溶融物を真空条件下に曝すことによって、溶融ポリマーから簡単に除去することができることを見出した(米国特許出願第08/501,114号)。この工程のためには、単位容積当りの大表面積を生じることのできる任意の粘性流体プロセッサ及び/又は露出表面積を迅速に再生できる任意の粘性流体プロセッサを用いることができる。このようにして、アセトアルデヒドレベルは容易に10ppm未満に低下させることができる。この処理前に最終反応器から出るポリマー中の典型的なアセトアルデヒドレベル範囲は一般には30ppm~150ppm超である。

アセトアルデヒドの除去後、溶融ポリマー中で追加のアセトアルデヒドが生成するので、成型操作の前にポリマーを溶融状態に保持する時間を限定することが重要である。汎用成型プロセスでの経験によってこの追加のアセトアルデヒドの蓄積速度は非常に速いことが示されている。例えば、ポリマーの遊離アセトアルデヒド含量は、典型的な成型機の1分未満から2分の加工時間の間に、ペレット中の1ppm未満から瓶プレフォーム中の8ppm超から10ppmまで上昇する。このような速いアセトアルデヒド蓄積速度は、いかにうまくアセトアルデヒドを除去できたとしても、連続的に製造された溶融ポリマーを分配成型する、いかなる実用手段も排除するように思われる。



しかしながら、驚くべきことに、本発明者らの溶融—成型プロセスにおけるアセトアルデヒドの再生速度はペレットを再溶融することによって得られるポリエステル溶融物におけるよりも著しく低いことを認めた。即ち、本発明者らの方法によって製造された溶融ポリマーは過度のアセトアルデヒドの蓄積を生じることなく、実質的により長い時間の加工の間溶融状態に保持することができる。それにも拘らず、本発明の溶融—成型プロセスにおいて、アセトアルデヒドを除去した後の溶融相の状態の時間を8分未満～10分に制限するのが好ましい。

本発明の好ましい実施は、1)溶融相重合;2)溶融相脱蔵(devolatilization)及び3)ポリエステルを溶融相から直接成形品に形成することを含む。実施に適当な方法を例示する目的で、重合、脱蔵及び成型／成形に対する例を示す。

重合はポリマー濾過工程と組み合わせて実施するのが好ましい。この濾過は、ポリマー中の黒斑(black speck)を受容できるレベルに保持しながら、低粘度の利点をとり得るように、プロセスのできるだけ初期に完了させるべきである。例えば、二つの重縮合反応器を使用する場合には、より低い溶融粘度で濾過するために、フィルターをそれらの間に配するのが好ましい。

重合部分の二つの態様は以下の通りである。

a)一般的な高IhV(>0.68)溶融相反応器(複数)及びそれに続く濾過。

これらの反応器は、ここに参照することによって本明細書に組み入れる米国特許第5,055,273号又は米国特許第5,207,991号に開示されているような、従来から知られている反応器とすることができる。

b)任意の公知プロセスでIhV=0.4～0.65のポリエステルの製造する一般的な溶融相反応器(複数)及びそれに続く濾過、そして更に続く、IhV>0.68の高粘度ポリエステルの生ずる重合を継続でき、かつ大きな液表面積を生ずることができる他の装置。これは公知の反応器及び装置、例えばベント型単軸スクリュウ又は二軸スクリュウ押出機(例えば米国特許第4,107,787号)、薄膜エバポレータ(米国特許第3,678,983号)、落下細ストランド(thin falling strand)(米国特許第3,161,710号)、薄膜(米国特許第4,647,650号)、ワイヤースクリーンを備えた攪拌機を有するもの(米国特許第3,526,484号)又は小孔ケージ(foraminous cage)製の攪拌機を有するもの(米国特許第3,279,895号)(これらの特許はすべて参照することによって本明細書に組み入れるものとする)を用いることによって達成される。

脱蔵及び成型の機能の可能な態様は以下の通りである。

a)全ポリマー流を一つの装置で脱蔵し、続いてポリマーを複数の多数個取り成型機(multi-cavity molding machine)に分配する。

b)ポリマーを、それぞれが低アセトアルデヒドポリマーをその連結した多数個取り成型機へ直接供給する、複数の脱蔵装置へ分配する。

c)ポリマーを複数の脱蔵装置へ分配し、次に各脱蔵器から脱蔵したポリマーを二つ又はそれ以上の成型機に分配する。

この脱蔵装置は、単位容積当りの大表面積を生ずる当業界での公知の任意の装置及び／又は露出溶融面積を迅速に再生する当業界で公知の任意の装置とすることができる。脱蔵装置は液表面を、不活性ガスパージ又は適用された真空のいずれかによって、アセトアルデヒドの低分圧に曝す必要がある。脱蔵装置はベント型単軸押出機(米国特許第4,107,787号)、ベント型二軸スクリュウ押出機(米国特許第3,619,145号)、回転ディスクプロセッサ(米国特許第4,362,852号)

又はポリマーの細いストランドを生ずる装置(米国特許第3,044,993号)(これらのすべてをここに参照することにより本明細書に組み入れるものとする)であってよい。

高性能最終重合反応器の場合には、装置設計、生産速度及び操作条件の組み合わせによってポリエステルの分子量が容易に上昇し、そして同一の装置におけるアセトアルデヒドの脱蔵を容易にする。この有利な態様において、ポリマーは反応器の出口に直接接合されたギヤーポンプを通して複数の多数個取り成型機に迅速に分配される。この態様においては、反応器出口及び成型機への分配ラインのポリマーの滞留を最小にするような特別の注意をとる必要がある。

ポリ(エチレンテレフタレート)ポリマー用の適当な溶融加工温度は一般に260℃～310℃の範囲である。勿論、加工温度は、溶融点、IhV値などに依って、他の種類のポリエステルに対して、調整することができる。

本発明の溶融—成型プロセスの利点は以下の通りである。

1. ペレットを製造し、ソリッドステート処理し、乾燥し、そして再溶融するより操作が遥かに廉価である。
2. エネルギーの節減。
3. パリソン又は成型物品がより良好な透明性、色を有し、非溶融部又はその他の欠陥が無く、不所望の副生物の濃度が一層低い。
4. 添加剤を用いることなく低アセトアルデヒド濃度が達成される。
5. 再溶融されたペレットで達せられるよりも低いアセトアルデヒド発生速度を有するポリマー溶融物を提供する。
6. 必要投下資本が低い。

本プロセスに特に有用なポリマーはポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレンジカルボキシレート)並びに50モル%以下の変性用二塩基酸及び／又はグリコールを含むポリエステルを含む。変性用二塩基酸は炭素数2～40を含み、そして、イソフタル酸、アジピン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、ダイマー酸、シスもしくはトランス-1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸の種々の異性体などを含む。更に好ましくは、本発明のポリエステルは少なくとも80モル%のテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸又はその混合物を含む。

高度に有用なナフタレンジカルボン酸は2,6-,1,4-,1,5-又は2,7-異性体を含むが、1,2-,1,3-,1,6-,1,7-,1,8-,2,3-,2,4-,2,5-,及び／又は2,8-異性体も有用である。これらの二塩基酸は酸形又は例えばジメチルエステルのようなエステルとして使用することができる。

典型的な変性用グリコールは3～10個の炭素数を含むことができ、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどを含む。1,4-シクロヘキサジメタノールはシス又はトランス形とすることができ、またシス／トランス混合物でもよい。更に好ましくは本発明のポリエステルは少なくとも80モル%のエチレングリコールを含む。

特に好ましいポリエステルはテレフタル酸とエチレングリコール60～99モル%及びシクロヘキサジメタノール40～1モル%の混合物を含む。本発明の第一工程において製造されるポリエステルは、一般に、少なくとも0.5dl/g、更に好ましくは少なくとも0.65dl/g及び最も好ましくは0.65～0.85dl/gのIhVを有する。

本発明のポリエステルは、業界において周知の重縮合反応条件を用いて容易に製造することができる。使用することができる典型的なポリエステル化触媒はチタンアルコキシド、ジブチルスズジラウレート、酸化アンチモン、又はアンチモントリアセートを単独又は組み合わせて用いることを含み、場合によっては、亜鉛、マンガン、又はマンガン酢酸塩もしくはマンガン安息香酸塩並びに／又はその他の当業者に周知の触媒物質と一緒に用いることができる。リン及びコバルト化合物も任意的に存在させることができる。本発明者らは連続重縮合反応器を使用することを好むが、直列に操作される複数の回分式反応器を用いることもできる。

本発明者らは本発明プロセスにおいてポリエステルの非変性形態で用いることを好むが、核生成剤、分岐剤、着色剤、顔料、充填剤、酸化防止剤、紫外線及び熱安定剤、衝撃性変性剤などを所望ならば使用することができる。

実施例 以下の実施例で本発明を更に説明する。しかしながら、これらの実施例は単に例示の目的であって、本発明の

範囲を限定することを意図するものではなく、これはいうまでもない。

残留アセトアルデヒドは、或る種の前の溶融履歴の後のPETポリマーマトリックス内にトラップされたアセトアルデヒドをいう。残留アセトアルデヒドは分析する準備ができるまでフリーザー中に $-40^{\circ}\text{C}$ で貯蔵することによって測定した。この時点で、サンプルをフリーザーから取り出し、そして液体窒素中に置き、極低温で、小さな実験室スケールのWileyミルで20メッシュ未満の粒子に粉碎した。

粉碎試料約50gをAA分析用金属GC脱着管へ充填した。各試料について2回試験し、結果は平均した。試料管はGC分析までフリーザー中に $-40^{\circ}\text{C}$ で保存した。

分析用のGC脱着条件は $150^{\circ}\text{C}$ で10分間であり、この間にAAは脱着され、トラップ中へ取り出し、不活性キャリアーガスによって液体窒素温度で集めた。AAは続いてトラップからGCカラム中へ脱着し、冷トラップを $300^{\circ}\text{C}$ に加熱することによって定量した。

本発明の結果を瓶の頭部空間への24時間アセトアルデヒド脱着の結果を比較すると、2リットル瓶における頭部空間リットル当たり $1\mu\text{gAA}$ が上記試験の残留AA $-3\text{ppm}$ に匹敵する。

例1 3.5モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノール(30/70モル%シス/トランス混合物)で変性し、 $\text{IhV}=0.64$ の濾過したポリエチレンテレフタレート(PET)をベント型二軸スクリュウ反応器へ供給する。温度 $275^{\circ}\text{C}$ 及び圧力0.75トル(torr)で25分間の滞留時間の後、ポリマーは $\text{IhV}=0.75$ で残留アセトアルデヒドは5ppmである。次にこのポリマーを、平均滞留時間約2分の分配パイプ及びバルブ系を通して4つの別々の成型機に供給する。各成型機はポリマーを $200^{\circ}\text{C}$ 未満に冷却する前の滞留時間約40秒である。成型した $\text{IhV}0.75$ のプレフォーム中の残留アセトアルデヒド量は9ppmである。

例2 PETを、最終溶融温度 $285^{\circ}\text{C}$ の $\text{IhV}=0.74$ に調製し、濾過し、次いで4個の脱蔵用ベント型押出機に分割して分配する。各流れは一つの多数個取り成型機の能力に等しい流速を有する。脱蔵用押出機へ入るポリマーは210ppmの残留アセトアルデヒドを含む。脱蔵器は窒素でパージする。平均滞留時間15分で脱蔵器に滞留させ乍ら、ポリマーは $280^{\circ}\text{C}$ に冷却する。脱蔵器を出るポリマーは5ppmの残留アセトアルデヒドを有し、そして多数個取り成型機中へ直接排出する。生成プレフォームは $\text{IhV}=0.77$ 及びアセトアルデヒド $=8\text{ppm}$ である。

例3 この例は例2と同じ機器構成を用いる。PETは溶融相反応器において $270^{\circ}\text{C}$ で $\text{IhV}=0.67$ に調製し、濾過及び脱蔵押出機への輸送管後に残存アセトアルデヒド60ppmを含む。窒素パージ下の各脱蔵器における10分間の滞留時間の後、ポリマーは $\text{IhV}=0.70$ 及び残留アセトアルデヒド3.5ppmのプレフォームに成型する。

例4 この例は例2と同じ機器構成を用いる。PETは溶融相反応器において $270^{\circ}\text{C}$ で $\text{IhV}=0.75$ に調製し、濾過及び脱蔵押出機への輸送管後に残存アセトアルデヒド80ppmを含む。窒素パージ下の各脱蔵器における5分間の滞留時間及び冷却される前の金型への約2分間の搬送後に、ポリマーは $\text{IhV}=0.75$ 及び残留アセトアルデヒド10ppmである。ポリマーの脱蔵器からの、そして成型器を通しての金型への搬送の間のアセトアルデヒドの発生速度は $1\text{ppm}/\text{分}$ と測定される。

例5 温度 $275^{\circ}\text{C}$ で $\text{IhV}=0.71$ のPETを調製し、フィルターを通して温度 $275^{\circ}\text{C}$ 及び圧力0.75トルで操作する脱蔵器/反応器へ供給する。10分間の滞留時間の後、残留アセトアルデヒドは6ppmに低下し、次にギヤーポンプを用いてポンプを分配系を通して4つの多数個取り成型機へポンプ輸送する。得られるプレフォームは $\text{IhV}=0.75$ で残留アセトアルデヒド10ppmである。

例6 温度 $275^{\circ}\text{C}$ で $\text{IhV}=0.5$ のPETを調製し、フィルターを通して $275^{\circ}\text{C}$ 及び0.75トルで操作する他の重縮合反応器へ供給する。この反応器は大表面積を生じ、ポリマーは30分で $\text{IhV}=0.75$ に成る。アセトアルデヒド含量20ppmの溶融ポリマーを次に多孔ダイを通してポンプ輸送して細い糸状となし、不活性ガスをパージした開放容器を通して落下させる。次に容器の底部で溶融ポリマーを集め、4つの成型機へ分配する。得られるプレフォームは $\text{IhV}=0.75$ で残留アセトアルデヒド10ppmである。

例7 汎用技術によって、最終溶融温度 $285^{\circ}\text{C}$ で $\text{IhV}=0.64$ のPETを調製する。フィルター及び分配系を通してのポンプ輸送の後、残留アセトアルデヒド100ppmを含むポリマーを2つの脱蔵反応器へ供給する。これらの反応器/脱蔵器は圧力0.75トルで操作し、ポリマーを $275^{\circ}\text{C}$ に冷却する。20分の滞留時間の後、各脱蔵器からのポリマーはギヤーポンプによって2つの多数個取り成型器へポンプ輸送する。各成型機の集積キャビティは適当な切替えバルブ及び分配ラインを通して連続的に満たす。このようにして、脱蔵器/押出機からの安定な流れが維持される。得られるプレフォームは $\text{IhV}=0.75$ で残留アセトアルデヒド含量は9ppmである。

【図1】

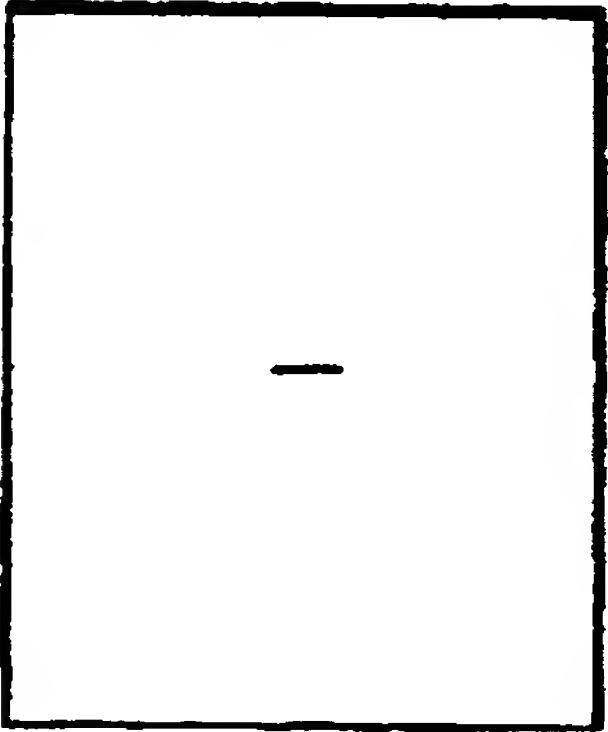
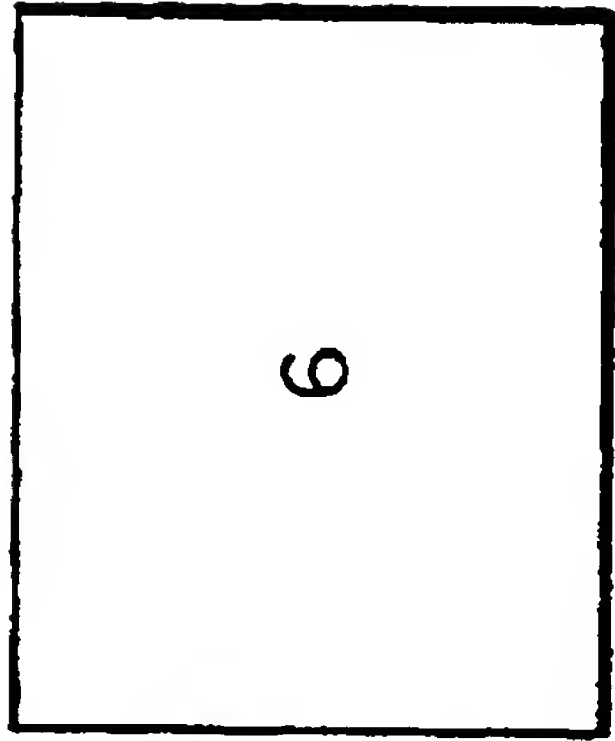


Fig.1

【図2】

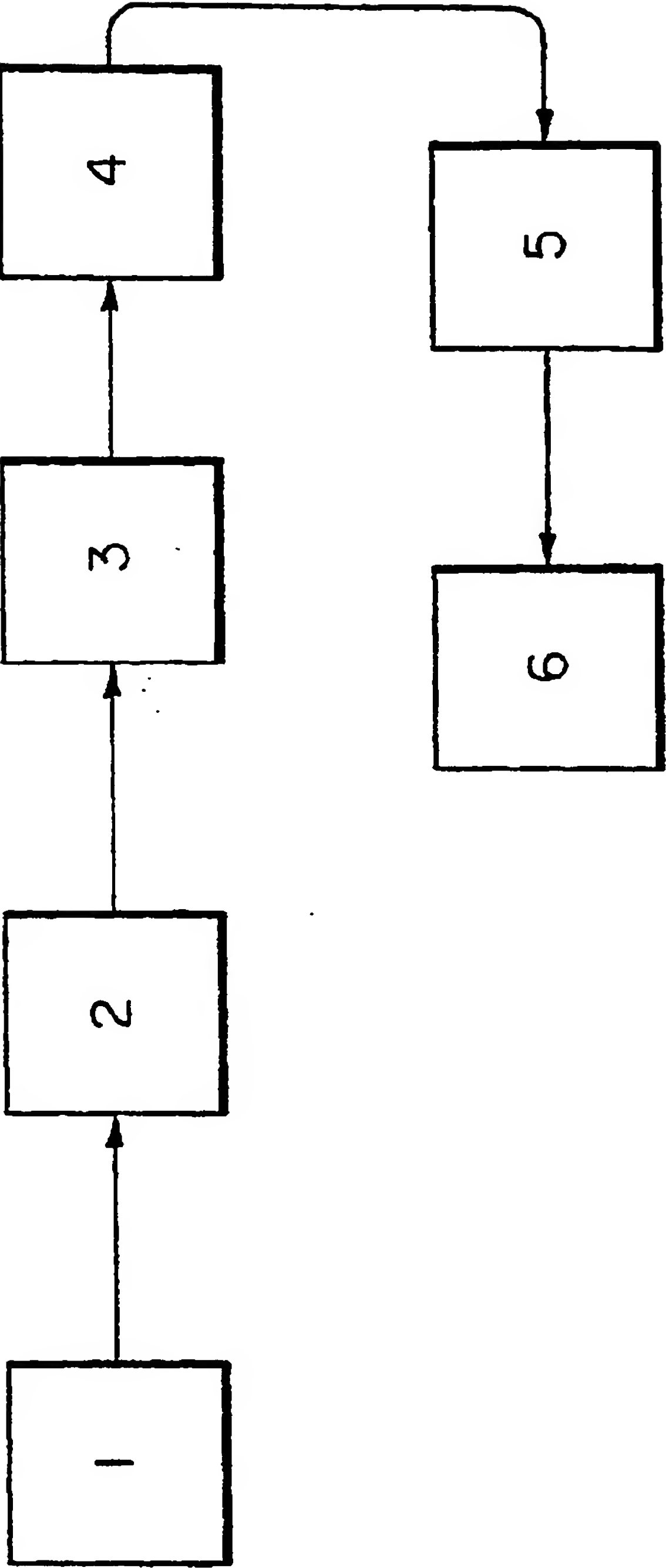


Fig. 2